



②1) Aktenzeichen: 196 21 997.3-52
②2) Anmeldetag: 31. 5. 96
②3) Offenlegungstag: —
②5) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 31. 7. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

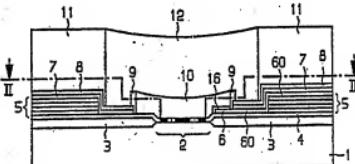
⑦3) Patentinhaber:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2) Erfinder:
Gumbrecht, Walter, Dr., 81074 Herzogenaurach, DE;
Montag, Bernhard, 91301 Forchheim, DE; Kress,
Reinhard, 91056 Erlangen, DE

⑦4) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 53 78 255

⑤) Elektrochemischer Sensor

⑤) Elektrochemischer Sensor auf einem Substrat (1), bei dem eine Edelmetallelektrode (6) in einem inneren Bereich unter einer Elektrolytschicht (10), die von einer Polyimidstruktur (9) umschlossen ist, angeordnet ist. Über die Elektrolytschicht (10) und seitlich dazu befindet sich eine von einer äußeren Polyimidstruktur (11) umschlossene hydrophobe Schicht (12). Die unterhalb der hydrophoben Schicht seitlich zu der Elektrolytschicht vorhandene Zuleitung (60) für elektrischen Anschluß der Edelmetallelektrode (6) ist gegen die hydrophobe Schicht durch eine Schutzschicht abgedichtet. Diese Schutzschicht verhindert das Eindringen von Analyseflüssigkeit in den Spalt zwischen der hydrophoben Schicht und der umgebenden Polyimidstruktur in den inneren Bereich des Sensors. Das Material der Schutzschicht ist vorzugsweise eine Doppellegierung aus PECVD-Oxid (7) und PECVD-Nitrid (8).



Die vorliegende Erfindung betrifft einen elektrochemischen Sensor, der zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen wie z. B. O₂ oder CO₂ verwendet werden kann.

In der US 5,376,255 ist ein Gassensor beschrieben, bei dem auf einem planaren Substrat aus Halbleitermaterial, z. B. Silizium, ein elektrochemischer Sensor ausgebildet ist. Dieser Sensor umfaßt eine pH-sensitive Elektrode, z. B. aus IrO₂ oder einen pH-sensitiven ISFET (Ion-Selective Field Effect Transistor). Bei einem derartigen Sensor ist unabhängig von der Ausführung, die an das zu bestimmende Gas (O₂, CO₂) angepaßt ist, eine vorzugsweise aus einem Edelmetall bestehende Elektrode vorhanden. Dieses Edelmetall ist z. B. Platin. Bei potentiometrischen Sensoren sind außerdem Silber/Silberchlorid-Elektroden vorhanden. Derjenige Teil des Sensors, der mit der betreffenden Grundstruktur versehen ist, ist mit einer Elektrolytschicht bedeckt. Diese Elektrolytschicht wird ringförmig von einer ringförmigen Struktur aus Polyimid oder einem anderen Polymer wie z. B. Polybenzoxazol umgeben. Über der Elektrolytschicht und seitlich dazu ist eine hydrophobe Schicht aufgebracht, die ihrerseits von einer Polymer-Struktur umgeben ist. Diese äußere Polymer-Struktur ist entsprechend der größeren Dicke dieser hydrophoben Schicht höher als die Polymer-Struktur, die die Elektrolytschicht einfaßt. Bei dieser Anordnung tritt das Problem auf, daß zwischen der hydrophoben Schicht, die üblicherweise auf Polysiloxan ist, und der Polyimid-Struktur nur eine ungenügende Haftung vorliegt. Es bildet sich daher ein Riß zwischen der hydrophoben Schicht und der Einfassung. Wegen der geringen Dicke der hydrophoben Schicht von etwa 20 µm bis 30 µm hat diese Rißbildung zur Folge, daß eine zu untersuchende Analyseflüssigkeit (Elektrolytlösung oder Blut) eintreten kann und die Elektrode aus Edelmetall mit einer Gegenelektrode des Sensors oder elektrisch leitenden Bereichen des Sensorsgrundstruktur kurzschließt oder gar die Elektrode korrodiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen elektrochemischen Sensor als Halbleiterbauelement anzugeben, der in der eingangs beschriebenen Anordnung aufgebaut ist, bei dem aber das beschriebene Problem nicht auftritt.

Diese Aufgabe wird mit dem elektrochemischen Sensor mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Der erfindungsgemäße Sensor löst das Problem dadurch, daß zwischen der Edelmetallelektrode des Sensors und der der Sensor nach oben abschließenden hydrophoben Schicht eine Schutzschicht aufgebracht ist, die vorzugsweise eine doppelte Schicht aus einem PECVD-Oxid und aus einem PECVD-Nitrid ist. Je nach dem für die hydrophobe Schicht verwendeten Material kann die Schutzschicht aus entsprechend angepaßten Materialien gewählt werden. Für die Funktion des Sensors ist ein Material mit hohem Diffusionskoeffizienten für das zu bestimmende Gas als Material für die hydrophobe Schicht erforderlich. Um eine ausreichende Schutzwirkung für die darunter angeordnete Edelmetallelektrode zu bieten, wird das Material der Schutzschicht so gewählt, daß es im Gegensatz zu dem Polymer der einfassenden Polymer-Struktur eine innige Verbindung mit der hydrophoben Schicht eingeht. Bevorzugt wird ein Material eingesetzt, das eine covalente

Bindung mit der hydrophoben Schicht eingeht. Bei Verwendung von Polysiloxan für die hydrophobe Schicht kommen vorzugsweise verschiedene Oxide für die Schutzschicht in Frage. Bei Verwendung einer Nitridschicht, wie sie im Zuge der Herstellung von Halbleiterbauelementen z. B. als PECVD-Nitrid (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) abgeschieden wird, bildet sich an der Oberfläche dieser Schicht eine dünne oxidierte Schicht. Im Fall einer Siliziumnitritschicht (Si₃N₄) ist diese Oxidschicht SiO_xN_y. Das für die Passivierung besonders geeignete Siliziumnitrid ist daher auch geeignet, eine kovalente und damit innige Bindung mit dem Material der hydrophoben Schicht einzugehen und auf diese Weise eine Abdichtung des hydrophoben Schicht zur Edelmetallelektrode hin zu bieten.

Es folgt eine genauere Beschreibung des erfindungsgemäßen Sensors anhand der Fig. 1 bis 3.

Fig. 1 zeigt eine typische Ausgestaltung des Sensors im Querschnitt.

Fig. 2 zeigt den in Fig. 1 bezeichneten Schnitt.

Fig. 3 zeigt den in Fig. 2 bezeichneten und zu dem Schnitt von Fig. 1 im rechten Winkel verlaufenden Schnitt.

Bei der Anordnung der Fig. 1 befindet sich auf einem Substrat 1, das z. B. Silizium oder dergleichen sein kann, eine Grundstruktur des Sensors, die in dem eingeziehenen einfachen Beispiel durch eine in dem Bereich 2 vorgesehene Struktur eines ISFET gebildet wird. Dieser Bereich 2 ist ringförmig elektrisch isoliert, was in diesem Beispiel durch isolierende Bereiche 3 geschieht. Diese isolierenden Bereiche 3 können auf einem Siliziumsubstrat z. B. durch eine thermische Oxidation (LOCOS) hergestellt werden sein. Bei einer alternativen Ausführungsform des Sensors kann dieser isolierende Bereich 3 ganz flächig auch im Bereich des Sensors vorhanden sein, um die elektrischen Anschlüsse des Sensors gegen das Substrat 1 elektrisch zu isolieren. In dem in Fig. 1 dargestellten Beispiel befindet sich über den genannten Bereichen ganzflächig eine Sensorschicht 4. Diese Sensorschicht 4 ist wie eingeziehen ganz flächig aufgebracht oder zumindest in einem den Bereich 2 etwas überragenden Bereich vorhanden. Bei dieser Sensorschicht 4 kann es sich um eine elektrische Isolationschicht zur Isolation gegenüber dem Material des Substrates 1 handeln. Als solche Isolatorschicht, wie sie z. B. bei einem amperometrischen Sensor verwendet wird, kann z. B. eine Oxidschicht (Siliziumoxid) oder eine Nitrid-Schicht (Si₃N₄) dienen. In dem beschriebenen etwas komplizierter aufgebauten Beispiel eines potentiometrischen Sensors, der einen ISFET umfaßt, besteht diese Sensorschicht 4 mindestens aus einer das Gateoxid des ISFET bildenden Oxidschicht und einer darauf vorzugsweise mittels LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) abgeschiedenen Nitrid-Schicht, die als pH-sensitive Schicht fungiert.

Auf dieser Grundstruktur wird die Elektrode aus Edelmetall, vorzugsweise z. B. Platin, aufgebracht. In dem in Fig. 1 gezeigten Ausführungsbeispiel sind seitlich weitere Schichten 5 angeordnet, die z. B. aus verschiedenen Dielektrika bestehen und die z. B. für Integration weiterer Bauelemente oder verschiedener Metallisierungen oder Leiterbahnen von Verdrahtungen vorgesehen sind. Die Schicht aus Edelmetall, die im Bereich des Sensors die eigentliche Edelmetallelektrode 6 bildet, ist dann so aufgebracht, daß eine elektrische Zuleitung 60 bildender seitlicher Anteil sich auf der Oberseite der lateralen Schichten 5 befindet. Diese seitliche Zuleitung 60 kann auch zwischen den lateralen

Schichten als eine der verschiedenen zwischen den Dielektrikumschichten vorgesehenen Leiterbahnenbeneben vorhanden sein. Diese elektrisch leitende Zuleitung aus dem vorgesehenen Edelmetall wird hier und in den Ansprüchen als ein Bestandteil der Edelmetallelektrode 6 aufgefaßt. Im Fall des in diesem Beispiel beschriebenen potentiometrischen Sensors mit ISFET ist insbesondere für die Messung der Konzentration von CO_2 auf der Edelmetallelektrode 6 aus Platin eine weitere Schicht 16 aufgebracht, die eine Ag/AgCl -Elektrode bildet. Diese Elektrode wird z. B. hergestellt, indem auf die Platin-elektrode 6 eine dünne Schicht aus Silber abgeschieden wird und dieses Silber anschließend chemisch oder elektrochemisch chloriert wird. Die erfundungsgemäß vorgesehene Schutzschicht wird in diesem Beispiel durch eine doppelte Schicht gebildet, die aus einer PECVD-Oxidschicht 7 und einer PECVD-Nitridschicht 8 besteht. Das Oxid ist vorzugsweise Siliziumoxid (SiO_2); die Nitridschicht ist vorzugsweise Siliziumnitrid (Si_3N_4). Als Schutzschicht kann statt dessen eine einfache Schicht aus einem Oxid, vorzugsweise Siliziumoxid vorhanden sein. Für dieses Oxid kommt insbesondere TEOS (Tetraethylorthosilikat) in Frage. An der Oberfläche einer Si_3N_4 -Schicht bildet sich ein Oxid, wenn diese Nitridschicht der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt wird. Die Nitridschicht 8 in dem Beispiel besitzt daher an der Oberseite eine dünne Oxidschicht aus SiO_xNy . Sie ist daher geeignet, über den Sauerstoff eine kovalente Bindung mit Polysiloxan, das für die hydrophobe Membran 12 verwendet werden kann, einzugehen.

Auf dem Grundbereich 2 des Sensors befindet sich innerhalb einer inneren Polymerstruktur 9 (z. B. Polyimid) eine Elektrolytschicht 10. Statt Polyimid kann für die einfassende Struktur 9 ein anderes Polymer wie z. B. Polybenzoxazol verwendet werden. Über dieser Elektrolytschicht 10 und seitlich dazu befindet sich von einer äußeren Polymerstruktur 11 (z. B. aus Polyimid) eingefaßt eine hydrophobe Schicht 12. Wenn die den Sensor ringförmig umgebenden Schichten 5 weggelassen sind, ist die Schutzschicht 7, 8 ringförmig planar aufgebracht. Eine Stufe ergibt sich nur im Bereich der Edelmetallelektrode 6 und deren Zuleitung 60. Um diese Anordnung zu verdeutlichen, ist in Fig. 2 der in Fig. 1 strichpunktiert eingezeichnete Schnitt dargestellt. In Fig. 2 sind erkennbar der von der äußeren Polymer-Struktur 11 eingenommene äußere Bereich, der den Gatematerialbereich 13 des in diesem Beispiel vorhandenen ISFET bildende innere Halbleiterbereich, lateral dazu angeordnete Bereiche von Source 14 und Drain 15, die innere Polymerstruktur 9 und die Platin-elektrode 6 mit der Zuleitung 60. An dem ins Innere der inneren Polymerstruktur 9 ragenden Anteil der Platin-elektrode 6 ist noch die darüber und daran angengründ aufgebrachte Elektrode 16 aus Ag/AgCl eingezeichnet. Die Zuleitung 60 für den elektrischen Anschluß der Elektrode 6 befindet sich als schmaler Streifen entweder in der Schichtebene der Elektrode 6 oder bei Vorhandensein der Dielektrikumschichten 5 in einer Stufe auf diese Schichten heraufgeführt. Die Schutzschicht 7, 8 befindet sich hinter der Zeichenebene im Bereich außerhalb der ringförmig eingezeichneten inneren Polymerstruktur 9. An den Rändern der Zuführung 60 zu der Elektrode 6 bildet die Schutzschicht 7, 8 Stufen.

Fig. 3 zeigt den weiteren in Fig. 2 eingezeichneten Querschnitt. Zusätzlich zu den Bestandteilen, die in Fig. 1 eingezeichnet sind, befinden sich in Fig. 3 der Gatematerialbereich 13, der Source-Bereich 14 und der Drain-Bereich 15 in dem Bereich der Grundstruktur des ISFET.

Die Bereiche von Source und Drain sind hinter die Zeichenebene für elektrischen Anschluß nach außen verlängert; die Edelmetallelektrode 6 mit der Zuleitung 60 befindet sich vor der Zeichenebene.

Der erfundungsgemäß Sensor ist realisierbar auf der Grundlage einer im Prinzip beliebigen Struktur. Die Anordnung mit Edelmetallelektrode, darauf befindlicher Schutzschicht und darüber angeordnet er hydrophober Membran ist realisierbar bei potentiometrischen, amperometrischen und konduktometrischen Sensoren. Bei den alternativen Ausführungsformen sind dann die entsprechenden Mittel vorgesehen bzw. gegenüber dem anhand der Figuren beschriebenen Ausführungsbeispiel weggelassen. Die in dem Substrat aus Halbleitermaterial aus gebildeten dotierten Bereiche 13, 14, 15 sind bei einem amperometrischen Sensor weggelassen. Bei einem derartigen Sensor befindet sich auf einer Isolationsschicht, die z. B. durch eine ganzflächige isolierende Schicht aus mittels LOCOS hergestelltem Siliziumdioxid bestehen kann, eine Anordnung von mindestens zwei, vorzugsweise von drei Elektroden. Diese Elektroden, zu denen mindestens eine Edelmetallelektrode entsprechend der Elektrode 6 des dargestellten Ausführungsbeispieles gehört, sind auf der Oberseite einer isolierenden Schicht im inneren Bereich des Sensors unter der Elektrolytschicht 10 angeordnet. Die Schutzschicht 7, 8 ist entsprechend der Anordnung des beschriebenen Ausführungsbeispieles mindestens im Bereich der Zuleitung zu einer Edelmetallelektrode zwischen diesem Edelmetall und der hydrophoben Schicht vorhanden. Die Schutzschicht unterbricht vorzugsweise aber den gesamten ringförmigen Bereich um die innere Polymerstruktur 9 herum und dichtet die hydrophobe Schicht 12 nach unten ab. Der konduktometrische Sensor unterscheidet sich davon dadurch, daß zwei Elektroden im Sensorbereich in relativ geringem Abstand zueinander angeordnet sind, um die Leitfähigkeit des dazwischen vorhandenen Materials der Elektrolytschicht zu messen. Diese Leitfähigkeit ändert sich als Folge der eingesetzten Gase.

Patentansprüche

1. Elektrochemischer Sensor auf einem Substrat (1) mit mindestens einer Elektrode (6) aus einem Edelmetall,

a) bei dem über einem für einen elektrochemisch sensiblen Bereich (2) vorgesehene Anteil des Substrates eine Elektrolytschicht (10) vorhanden ist, die ringsum von einer ersten Polymerstruktur (9) umgeben wird,

b) bei dem über dieser Elektrolytschicht (10) und ringsum seitlich dazu eine hydrophobe Schicht (12) vorhanden ist, die ringsum von einer zweiten Polymerstruktur (11) umgeben wird,

c) bei dem ein Anteil der Elektrode (6) zwischen dem Substrat und der Elektrolytschicht (10) angeordnet ist,

d) bei dem ein weiterer Anteil der Elektrode seitlich zu der Elektrolytschicht zwischen dem Substrat und der hydrophoben Schicht (12) angeordnet ist und,

e) bei dem zwischen diesem weiteren Anteil der Elektrode und der hydrophoben Schicht eine Schutzschicht (7, 8) vorhanden ist.

2. Sensor nach Anspruch 1, bei dem die hydrophobe Schicht (12) aus einem Material besteht, das einen

5
hohen Diffusionskoeffizienten für mindestens ein bestimmtes Gas aufweist und bei dem die Schutzschicht (7, 8) aus einem Material besteht, das mit dem Material der hydrophoben Schicht (12) eine kovalente Bindung eingeht.

5
3. Sensor nach Anspruch 2, bei dem die hydrophobe Schicht (12) ein Polysiloxan ist und bei dem zumindest ein an die hydrophobe Schicht (12) angrenzender Schichtanteil der Schutzschicht (7, 8) sauerstoffhaltig ist.

10
4. Sensor nach Anspruch 3, bei dem die Schutzschicht eine Oxidschicht (7) umfaßt.

5. Sensor nach Anspruch 4, bei dem die Oxidschicht (7) ein Siliziumoxid ist.

15
6. Sensor nach Anspruch 5, bei dem die Oxidschicht (7) SiO_xNy ist.

7. Sensor nach Anspruch 6, bei dem die Oxidschicht ein oberer Schichtanteil einer Siliziumnitridschicht (8) ist.

20
8. Sensor nach einem der Ansprüche 3 bis 7, bei dem die Schutzschicht (7, 8) durch eine doppelte Schicht aus einer Oxidschicht (7) und einer Nitridschicht (8) gebildet wird, bei dem die Oxidschicht (7) auf der Elektrode (6) angeordnet ist und bei dem die Nitridschicht (8) zwischen der Oxidschicht (7) und der hydrophoben Schicht (12) angeordnet ist.

25
9. Sensor nach einem der Ansprüche 4 bis 7, bei dem die Oxidschicht (7) eine PECVD-Oxidschicht ist.

30
10. Sensor nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die Nitridschicht (8) eine PECVD-Nitridschicht ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

FIG 1

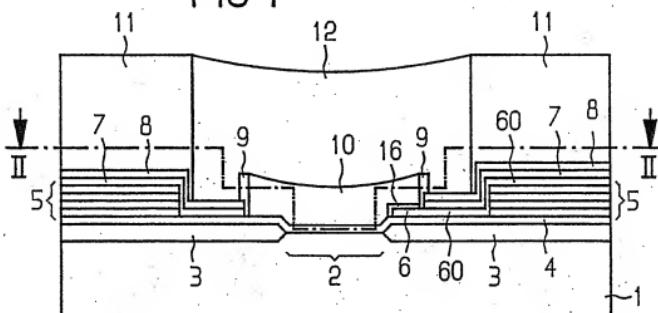


FIG 2

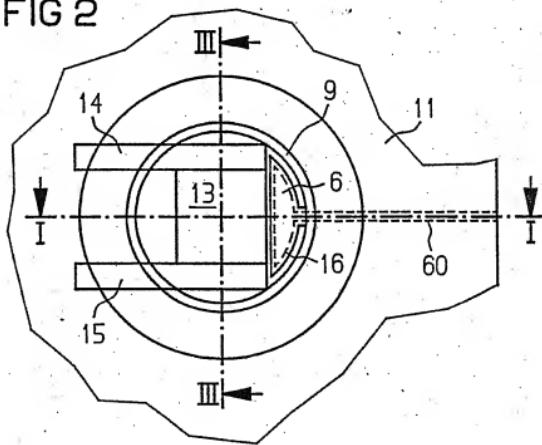


FIG 3

